

气提法去除油田污水中二氧化碳气体的实验研究

杨向平¹, 曲虎^{1,2}, 刘静¹, 马梓涵²

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东青岛266555;
2. 东营胜利油田勘察设计研究院, 山东东营257026)

摘要: 采用氮气气提装置处理油田污水中溶解的CO₂气体, 考察了气液比、温度、pH及含油量对CO₂去除效果的影响。结果表明, 气提法去除油田污水中的CO₂效果明显, 在气液比为5:1、温度为30℃、pH为5条件下, 污水中的CO₂去除率可达98%以上; 升高温度、降低污水中的含油量有助于增强氮气气提对CO₂的去除效果; 处理后的污水CO₂质量浓度降到2 mg/L, pH升高到7, 碳钢的腐蚀速率降到0.02 mm/a以下。

关键词: 氮气; 气提; 油田污水; 二氧化碳; 去除率;

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0031-03

Experiment research on removal of carbon dioxide in oily wastewater by nitrogen gas stripping

YANG Xiang-ping¹, QU Hu^{1,2}, LIU Jing¹, MA Zi-han²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;
2. Shengli Engineering & Consulting Co., Ltd., Dongying 257026, China)

Abstract: Nitrogen gas stripper is used to remove the carbon dioxide from oily wastewater in this paper. The effects of gas-liquid ratio, pH value, temperature and oil content on the removal efficiency of carbon dioxide are carried out. The optimal condition is shown as follows: 5:1 of the gas-liquid ratio, 30℃ of the temperature and 5 of the pH value. The removal rate of carbon dioxide from wastewater can be over 98%. The relative higher temperature and lower oil content help to enhance the carbon dioxide removal rate for the nitrogen gas stripper. The quality of the wastewater treated by nitrogen gas stripping is greatly improved. The carbon dioxide mass content can be decreased to 2 mg/L. The pH value of the stripped wastewater can be over 7. The corrosion rate of the carbon steel can be decreased to less than 0.02 mm/a.

Key words: nitrogen gas; gas stripping; oily wastewater; carbon dioxide; removal rate

我国大部分油田采出水中都溶有CO₂气体, 部分油田的采出水中CO₂含量高达几百mg/L, CO₂气体溶于水, 导致水体的酸碱度不断下降, 污水整体呈现酸性, 在相同的pH条件下它对钢铁的腐蚀比盐酸还严重^[1-3]。CO₂引起钢铁迅速的全面腐蚀和严重的局部腐蚀, 使得管道和设备发生早期腐蚀失效, 并造成严重的后果^[4-5]。尤其是随着CO₂驱油工艺的发展, 集输过程中的CO₂腐蚀问题日益突出^[6]。

目前, 油田采出水集输系统处理CO₂腐蚀问题的主要方法是向污水中投加缓蚀剂, 依靠缓蚀剂来控制腐蚀, 缓蚀剂的作用原理是在金属壁上成膜控制腐蚀^[7-8]。但是存在的问题是, 缓蚀剂只是对金属管壁起一定的保护作用, 并不能完全消除污水中引起腐蚀的因素, 不能从根本上解决腐蚀问题, 而且药剂的消耗保护距离有限, 容易引起二次污染^[9]。因此本研究拟从气提方法^[10]的角度出发, 研究一套

有效处理油田采出水中CO₂的新工艺。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

PHS-3D pH计、CP214分析天平、恒温干燥箱(LG-223)、FC-130型台式二氧化碳测定仪、烧杯、移液管、氮气/二氧化碳气瓶; 氢氧化钠、氢氧化钙、盐酸、无水乙醇(药品均为分析纯)、A₃碳钢(76.0 mm × 13.0 mm × 1.5 mm)等。

1.2 实验方法

采用氮气作为载气进行气提, 在胜利油田污水处理站采集高含CO₂采出水进行实验, 实验装置流程如图1所示(气提瓶容积为15 L)。打开气体阀门, 氮气进入气提瓶将污水中的CO₂气体去除, 尾气进入中和瓶将CO₂气体中和。调节氮气流量、水浴温度、水样pH和含油量研究气液比、温度、pH和含油量对CO₂气体去除效果的影响。

收稿日期: 2011-06-14

基金项目: 胜利油田管理局重点科技攻关项目(GKD1001)

作者简介: 杨向平(1960-), 男, 博士, 教授, 主要从事化学工程方面的研究, 通讯联系人, qh915gf1@163.com。

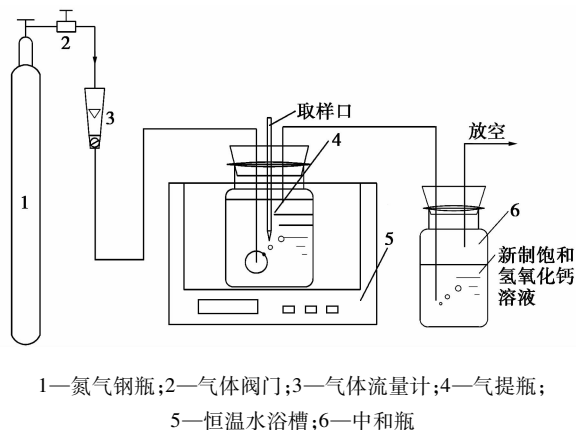


图 1 气提实验装置图

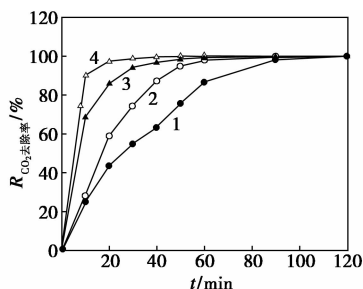
1.3 实验水质及分析方法

实验中采集的油田污水来自于胜利油田污水处理站,其部分水质指标为:CO₂ 质量浓度 245 mg/L, pH 为 5.85,含油质量浓度 1 100 mg/L,腐蚀速率为 0.187 mm/a。平均腐蚀速率根据 SY/T 5329—1994 中 5.5 方法测定;CO₂ 含量用台式二氧化碳测定仪测定;含油量根据 SY/T 5329—1994 中 5.4 方法测定。

2 实验结果与讨论

2.1 不同气水比条件下的处理效果

控制水浴温度为 30℃,控制氮气流量分别为 1~4 L/min,在每个流量下分别取通气 0~120 min 内 8 个水样进行余量 CO₂ 测定。随着氮气的通入,污水中的 CO₂ 会向氮气中扩散,并随着氮气不断排出。当氮气流量很小时,污水中的 CO₂ 和氮气中的 CO₂ 很快达到平衡,不能将大量的 CO₂ 气体带走;当氮气流量增加时,增加了气液相接触面积,降低了气相中 CO₂ 的分压,增大了 CO₂ 的解吸推动力,使污水中溶解的 CO₂ 以更快的速度扩散到氮气中并随之排出。去除率与气提时间的关系曲线如图 2。如图 2 所示,在氮气流量为 3 L/min、通气时间为



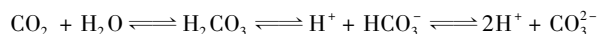
氮气流量:1—1 L/min;2—2 L/min;3—3 L/min;4—4 L/min

图 2 去除率与气提时间的关系曲线

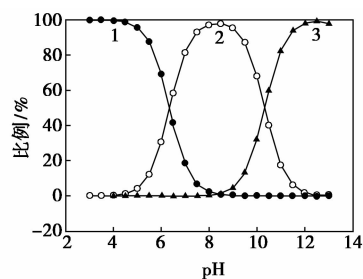
30 min 和氮气流量 4 L/min、通气时间 20 min 两种条件下,污水中的 CO₂ 去除率达到 98% 以上,从耗能角度考虑,选择最佳条件为氮气流量 4 L/min,通气时间 20 min,即气水比为 5:1。

2.2 不同 pH 条件下的处理效果

将污水的 pH 分别调节为 4~8 范围内 9 个实验水样,控制水浴温度为 30℃,按照最佳气液比 5:1 通气进行气提实验。CO₂ 溶于水发生电离,其电离方程式为:



因此在 CO₂ 水溶液中,CO₂ 有各种的存在形式。在 pH 较低的情况下,水中只有 CO₂ 和 H₂CO₃,在高 pH 范围内只有 CO₃²⁻,而 HCO₃⁻ 在中等 pH 范围内占绝对优势,尤以 pH 为 8 时最大。如图 3 所示,当 pH ≤ 5 时,CO₂ 有 95% 以上是以分子形式存在的;当 pH ≥ 8 时只有不到 1% 是以分子形式存在的。使用气提方法只能脱除以 CO₂ 分子形式存在的二氧化碳,一定条件下,以 CO₂ 分子形式存在的二氧化碳比例越高,采用气提方法越能够彻底地脱除二氧化碳。如图 4 所示,随着 pH 的逐渐增大,H₂S 的去除率逐渐减小,特别是当 pH 超过 5 时,去除率迅速下降,因此应将 pH 保持在低于 5 的条件下才能将 CO₂ 完全去除。但是 pH 过小会使实验后水样的 pH 过低从而加速腐蚀,因此,pH 选择 5 最佳。



1—CO₂ + H₂CO₃; 2—HCO₃⁻; 3—CO₃²⁻

图 3 CO₂ 分子的比例和 pH 的关系曲线

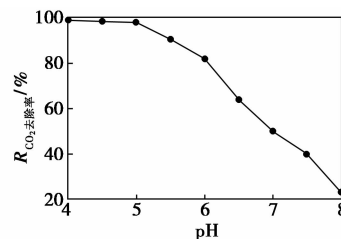


图 4 CO₂ 去除率和 pH 的关系曲线

图 5 为水样的 pH 随气提时间的变化,由图 5 可以看出,在 5:1 的气液比条件下,随着 CO₂ 不断被

去除,水样的 pH 逐渐上升,通气 20 min 后,水样的 pH 由 5 上升到 7,达到碳钢腐蚀的钝化区,可以有效降低碳钢的腐蚀速率。

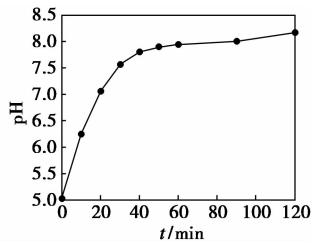


图 5 pH 与气提时间的关系

2.3 不同温度条件下的处理效果

控制水浴温度为 20 ~ 50℃ 范围内 7 个温度,在 pH 为 5 和最佳气液比条件下进行气提实验。由图 6 可以看出,CO₂ 的去除率随着温度的升高单调上升,这是因为一方面,温度的升高增大了 CO₂ 在水中的扩散系数,增大了传质系数。另一方面,温度的提高使 CO₂ 的平衡分压增加,降低了 CO₂ 在水中的溶解度,如图 7 所示,增加了传质推动力。从 20℃ 到 30℃ 时 CO₂ 的去除率增长最快,达到 95% 以上,30℃ 以后,随着温度的上升,CO₂ 的去除率增长缓慢,从耗能角度考虑,温度为 30℃ 为适宜温度。

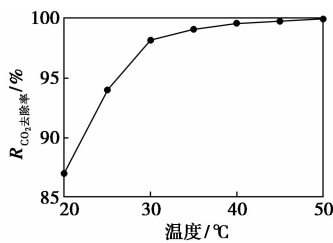


图 6 去除率和温度的关系曲线

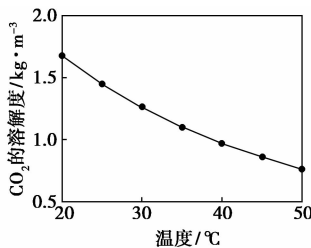


图 7 不同温度下 CO₂ 的溶解度

2.4 不同含油量条件下的处理效果

对部分污水进行除油处理,取含油质量浓度在 200 ~ 1 000 mg/L 的水样,控制水浴温度为 30℃,在 pH 为 5 和最佳气液比条件下进行实验。如图 8 所示,随着水样中含油量的增加,CO₂ 的去除率也有所下降,在含油质量浓度超过 600 mg/L 时对 CO₂ 去

除率的影响比较明显。污水中的油类物质会阻碍 CO₂ 气体从污水中析出和 CO₂ 气体向氮气中扩散,从而影响气提效果,因此在用气提法处理高含油污水时应先将污水预处理,在不增加太多成本的情况下,尽量降低污水含油量以免影响气提处理效果。

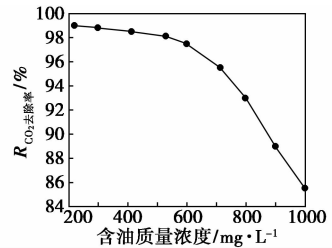


图 8 CO₂ 去除率和含油量的关系曲线

2.5 实验后的水质

控制水浴温度为 30℃、调节水样 pH 为 5、含油质量浓度为 600 mg/L、气液比为 5:1 实验条件下进行实验,实验前后水质如表 1 所示,污水中 CO₂ 含量、pH、腐蚀速率达到 SY/T 5329—94《碎屑岩油藏注水水质推荐指标》,含油量虽因部分挥发性油质被除去而有所下降,但总体来看气提对油类物质的去处没有明显去除效果。

表 1 实验污水水质指标

项目	实验前	实验后
CO ₂ 质量浓度/mg·L ⁻¹	245	2
含油质量浓度/mg·L ⁻¹	600	490
pH	5.05	7.05
腐蚀速率/mm·a ⁻¹	0.187	0.018

3 结论

(1) 氮气气提去除油田污水中的 CO₂ 效果明显,增大气液比、升高温度、降低 pH、降低含油量有助于提高 CO₂ 的去除效果,在温度为 30℃、气液比为 5:1、pH 为 5 的条件下,污水中的 CO₂ 的去除率可达 98% 以上。

(2) 此工艺不仅可以去除油田污水中的 CO₂,还可以使污水 pH 升高到 7 以上,碳钢的腐蚀速率降至 0.02 mm/a 以下,达到 SY/T 5329—94《碎屑岩油藏注水水质推荐指标》。

(3) 氮气气提去除油田污水中的 CO₂ 工艺简单,占地面积小,如果此研究成果应用于实际现场,为降低成本,可在后续工艺中加入氮气回收装置,使氮气循环利用。

(下转第 35 页)

催化剂加入 20 mL 浓度为 2 mol/L 的 NaCl 溶液中, 室温下搅拌 24 h, 使催化剂表面的 H^+ 和 Na^+ 交换达到平衡。催化剂过滤后, 清液用 6 mmol/L 的 NaOH 滴定。

催化剂的官能团采用带有 OMNIC 采样器的 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪来表征, 样品与 KBr 混合, 充分研磨后压片。催化剂的晶相结构采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型衍射仪来鉴定, 其操作电压为 40 kV, 操作电流为 40 mA, 采用铜靶射线测定, 扫描步长为 0.02° , 扫描速度 17.7 s/步 。

1.3 催化剂的性能评价

参照文献[6], 磺化碳固体酸催化剂的活性评价条件如下: 催化纤维素水解反应在一个 25 mL 玻璃反应管中进行, 反应开始前将催化剂、微晶纤维素和蒸馏水按照一定比例加入, 通过油浴锅控制反应温度和磁力搅拌速度。反应结束后取出玻璃反应管自然冷却, 反应液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 转移至试管待测定。还原糖采用 DNS 滴定。还原糖得率的计算公式如下:

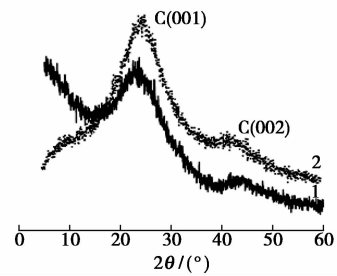
$$\text{还原糖产率}/\% = 100m/M$$

式中: m 为还原糖质量(g); M 为微晶纤维素质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 固体酸物相

图 1 为磺化碳磺化前后的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, 磺化后碳材料出现较强的衍射峰(001)以及较弱的衍射峰(002), 说明形成了多环芳香苯环的无定形碳结构^[7-8]。磺化碳固体酸催化剂的 FT-IR 光谱如图 2。图 2 中 1704 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} 处的吸收峰分别是磺酸基($S=O$)双键的对称



1—磺化前;2—磺化后

图 1 磺化碳磺化前后的 XRD 图谱

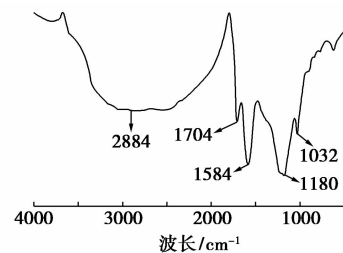


图 2 磺化碳磺化后的 FT-IR 图谱

伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰, 表明碳基固体酸催化剂上存在磺酸基团。

2.2 催化剂水解正交实验

为全面考察各因素对 MCC 水解的影响, 以反应温度、反应时间和催化剂用量 3 个因素设计正交实验。水解实验原料 MCC 的用量均为 0.045 g, 蒸馏水为 5 mL。

如表 1 所示, 极差分析表明, 影响因素主次为: 反应温度 > 催化剂用量 > 反应时间。K 值分析表明, 反应温度越高, 纤维素水解效果越好, 但第三水平与第四水平 K 值相差较小, 从经济上考虑, 以反应温度为 180°C 为宜; 反应时间为 6 h 的效果最好, 4 个水平的 K 值相差不大; 催化剂用量越大, 水解

(上接第 33 页)

参考文献

- [1] 赵江艳, 荣林柏, 胡振国, 等. 江汉油区注入水中二氧化碳腐蚀与指标控制[J]. 江汉石油职工大学学报, 2005, 18(4): 85-87.
- [2] 李国敏, 李爱魁, 郭兴蓬, 等. 油气田开发中的 CO_2 腐蚀及防护技术[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 1-4.
- [3] 陈卓元, 张学元, 王凤平, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(5): 35-40.
- [4] McIntire G, Lippert J, Yudelso J. The Effect of dissolved CO_2 and O_2 on the corrosion of iron[J]. Corrosion, 1990, 46(2): 91.
- [5] Schmitt G. Advances in CO_2 corrosion[J]. Corrosion Paper, NACE, 1985, 1(1): 10.
- [6] 周琦, 王建刚, 周毅. 二氧化碳的腐蚀规律及研究进展[J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(1): 37-40.
- [7] Ostroff A G, Anton gene. Introduction to oilfield water technology[M]. Englewood Cliffs N J: Prentice-Hall, 1965, 98-100.
- [8] 郑逸云, 周柏青, 李芹. 水处理缓蚀剂应用现状与发展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 101-105.
- [9] 曲虎, 马梓涵, 管善峰, 等. 油田采出水中溶解性气体的腐蚀与防护[J]. 环境科技, 2011, 24(2): 65-69.
- [10] 梅诗宇, 任健, 祝铃钰, 等. 气提法脱除废水中的丙烯腈[J]. 化工进展, 2010, 29(7): 1201-1204. ■